



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ **Offenlegungsschrift**
⑯ ⑯ **DE 198 13 108 A 1**

⑯ ⑯ Int. Cl. 6:
C 08 J 9/12

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 198 13 108.9
⑯ ⑯ Anmeldetag: 25. 3. 98
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 30. 9. 99

DE 198 13 108 A 1

⑯ ⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ ⑯ Erfinder:
Glück, Guiscard, Dr., 55129 Mainz, DE; Hahn, Klaus,
Dr., 67281 Kirchheim, DE; Dodel, Peter, Dr., 76835
Rhodt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ ⑯ Verfahren zur Herstellung wasserexpandierbarer Styrolpolymerisate
⑯ ⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Wasser als einzigem Treibmittel enthaltenden Styrolpoly-
merisaten durch Vermischen einer Polystyrol-Schmelze
mit Wasser und einem Emulgierhilfsmittel in einem Ex-
truder, Auspressen der Schmelze in ein Wasserbad und
Granulierung des abgekühlten Stranges.

DE 198 13 108 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserexpandierbarer Styrolpolymerisate (WEPS) durch Extrusion von Polystyrol unter Zusatz von Wasser.

Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate (EPS) können z. B. hergestellt werden durch Extrusion von Polystyrol unter Zusatz eines flüchtigen organischen Treibmittels. Übliche Treibmittel sind Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentan. Aus Umweltschutzgründen muß bei der Herstellung und Verarbeitung von EPS emittiertes Pentan wieder aufgefangen werden. Dies ist aufwendig und kostenintensiv. Es ist daher sinnvoll, diese organischen Substanzen längerfristig durch unbedenklichere Treibmittel zu ersetzen, beispielsweise durch Wasser.

In einer Dissertation der Universität Eindhoven "Water Expandable Polystyrene" von J.J. Crevecoeur aus dem Jahr 1997 ist ein Verfahren zur Herstellung von WEPS beschrieben, bei dem zunächst Wasser in feiner Verteilung in Styrol mit Hilfe von oberflächenaktiven Substanzen emulgiert, das Styrol bis zu einem Umsatz von 50% polymerisiert, die Mischung unter Phasenumkehr in Wasser suspendiert und das Styrol schließlich mit Hilfe von Peroxid-Initiatoren auspolymerisiert wird. Als oberflächenaktive Substanzen werden amphiphile Emulgatoren eingesetzt, z. B. Natrium-Bis-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat oder Natrium-Styrolsulfonat oder Blockcopolymere aus Polystyrol-Blöcken und Polystyrolsulfonat-Blöcken. Alle diese Substanzen weisen sowohl einen hydrophilen als auch einen hydrophoben Rest auf und sind daher in der Lage, Wasser in Styrol zu emulgieren.

Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es in zwei Stufen durchgeführt wird: Erst wird Wasser in der Styrol/Polystyrol-Mischung emulgiert, dann wird unter Phasenumkehr die organische Phase in Wasser suspendiert.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein einfacheres, einstufiges Verfahren zur Herstellung von WEPS zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man eine Schmelze eines Styrolpolymerisats mit 3 bis 20 Gew.-% Wasser und einem Emulgierhilfsmittel unter Druck vermischt, die Schmelze in ein unter Druck stehendes Kühlmedium auspreßt und dabei den ausgepreßten und abgekühlten Strang granuliert.

Bevorzugtes Styrolpolymerisat ist Polystyrol, es können aber auch Copolymere des Styrols mit bis zu 20 Gew.-% an Comonomeren, z. B. Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril, 1,1-Diphenylethen oder α -Methylstyrol, sowie Mischungen von Styrolpolymerisaten mit bis zu 20 Gew.-% anderer Polymerisate, wie Kautschuk oder Polyphenylether eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise in einem Extruder durchgeführt, wobei Temperaturen von 180 bis 230°C, vorzugsweise 190 bis 220°C angewandt werden. Das Wasser wird dabei zweckmäßigerweise über eine Dosierpumpe eingepräßt, bevorzugt in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat. Das Emulgierhilfsmittel wird in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 12 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% zugesetzt. Emulgierhilfsmittel sind amphiphile organische Verbindungen, die sowohl hydrophile Gruppen, wie Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminreste, als auch hydrophobe Gruppen, wie Alkyl- oder Arylreste tragen. Sie bewirken, daß das Wasser, unterstützt durch die Scherung im Extruder, sich homogen in sehr feinen Tröpfchen in der Schmelze verteilt.

Das Emulgierhilfsmittel kann direkt als solches zugesetzt werden. Beispiele für geeignete Substanzen sind Salze langkettiger organischer Säuren, wie z. B. das Natriumsalz des

Sulfobersteinsäure-di-2-ethylhexylesters, Natrium-bis-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat, Blockcopolymere aus Polystyrolblöcken und Polystyrolsulfonatblöcken, ferner quartäre Ammoniumalkylsulfonate, oxalkylierte Ammoniumsalze, sowie hydroxylgruppenhaltige Ester aus Fettsäuren oder Fettalkoholen.

Das Emulgierhilfsmittel kann auch durch recycelte Polystyrol-Partikelschaumstoffe (EPS-Recyclat) eingebracht werden, die von der EPS-Herstellung her 0,2 bis 2 Gew.-% üblicher Beschichtungsmittel, z. B. Antistatika, Antiverklebungsmittel und/oder Mittel zur Verkürzung der Kühlzeit enthalten. Diese Beschichtungsmittel sind meist ebenfalls amphiphile organische Verbindungen. In diesem Fall kann das Styrolpolymerisat ganz oder teilweise aus EPS-Recyclat bestehen. Bevorzugt wird das EPS-Recyclat in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% dem Styrolpolymerisat zugemischt.

Ferner ist es möglich, das Emulgierhilfsmittel in Form von thermolabilen organischen Verbindungen einzubringen, die bei Extrusionstemperaturen in amphiphile organische Verbindungen zersetzt werden. Beispiele sind Halogenverbindungen, wie Hexabromcyclododecan, 1,1,2,2-Tetrabromethan und Chlorparaffin; organische Peroxide, wie Dibenzoylperoxid und Dicumylperoxid; Phosphorverbindungen, wie Arylphosphate.

Es ist zweckmäßig, bei der Extrusion übliche Keimbildner, z. B. Talcum oder Polyethylenwachse zuzusetzen, ferner organische Bromverbindungen, wie Hexabromcyclododecan als Flammeschutzmittel, vorzugsweise zusammen mit Flammeschutzsynergisten. In diesem Fall müssen etwas höhere Mengen als üblich, z. B. 0,5 bis 5 Gew.-%, zugesetzt werden, da ein Teil der Bromverbindungen bei den hohen Extrusionstemperaturen zerfällt.

Die Temperatur, bei der die Schmelze aus der Düse ausgepreßt wird, sollte höher liegen als die Glastemperatur des Styrolpolymerisats, vorzugsweise im Bereich zwischen 120 und 180°C. Damit bei diesen Temperaturen das im Styrolpolymerisat enthaltene Wasser nicht verdampft und ein vorzeitiges Verschäumen bewirkt, muß rasch und unter Druck abgekühlt werden. Dazu wird die Schmelze in ein Kühlmedium, vorzugsweise in ein unter Raumtemperatur und unter einem Druck von 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 bar, stehendes Wasserbad eingepräßt. Dort wird der abgekühlte Schmelzstrang granuliert.

Bei der Granulierung entstandene WEPS-Partikel enthalten 2 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Wasser. Ihre Partikelgröße beträgt 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 mm. Sie können mit 110 bis 140°C heißer Luft oder überhitztem Wasserdampf zu Schaumstoffpartikeln geschäumt werden. Ein besonders elegantes Schäumverfahren, welches zu Schaumpartikeln mit sehr niedriger Schüttdichte führt, ist in der Deutschen Patentanmeldung P.... beschrieben.

Die WEPS-Schaumpartikel können wie herkömmliche EPS-Schaumpartikel zu Schaumstoff-Platten, -Blöcken oder -Formteilen verschweißt werden, die als Isolier- oder Verpackungsmaterialien verwendet werden können.

Die in dem Beispiel genannten Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel

Eine Vormischung aus 25 kg Polystyrol PS 158 K (BASF AG) und 12,5 g Talcum HP 325 wird in einem Zweischneckenextruder (ZSK 30) bei einer Massetemperatur von maximal 220°C aufgeschmolzen. Zu der Schmelze im Extruder wird zusätzlich noch 5 Gew.-% Lutensit A-BO (BASF AG) und 10 Gew.-% Wasser zudosiert. Die aus der Extruderdüse (Düsentemperatur 160°C) austretende Schmelze wird mittels eines Unterwassergranulators der Firma Gala (USA)

granuliert. Die Granulierung wird unter 10 bar Druck durchgeführt. Dieser Druck wird über eine Drossel (Schlauch mit 80 m Länge) erzielt, die zwischen Granulierung" und Trockner eingebaut ist. Man erhält ein perlörmiges Granulat mit einem mittleren Durchmesser von circa 1,5 mm. (Lutensit A-BO ist das Natriumsalz des Sulfobornsteinsäure-di-2-ethylhexylesters).

Das Granulat wird mit 130°C heißer Luft aufgeschäumt. Dabei expandieren die Perlen auf das 10-fache ihres 10 ursprünglichen Schüttgewichtes von 600 g/l. Die vorgeschaumten Perlen werden anschließend in einem Strom von trockener, 70°C warmer Luft vom Restwasser befreit. Schließlich werden die Perlen in einem konventionellen Vorschäumer für EPS mittels Wasserdampf weiter geschäumt. Nach dreimaligem Schäumen mit Wasserdampf 15 und dazwischenliegender jeweiliger Trocknung von Restwasser erhält man Schaumstoffperlen mit einer Schüttdichte von 10 g/l.

Patentansprüche

20

1. Verfahren zur Herstellung von Wasser als einzigem Treibmittel enthaltenden Styrolpolymerisaten durch Vermischen einer Schmelze des Styrolpolymerisats mit 3 bis 20 Gew.-% Wasser und einem Emulgierhilfsmittel 25 unter Druck, Auspressen der Schmelze in ein unter erhöhtem Druck stehendes Kühlmedium und Granulieren des abgekühlten Strangs.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgierhilfsmittel in Mengen von 0,1 bis 30 12 Gew.-% zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgierhilfsmittel eine amphiphile organische Verbindung ist, die sowohl hydrophile als auch 35 hydrophobe Gruppen trägt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen von Styrolpolymerisat mit Wasser und dem Emulgierhilfsmittel in einem Extruder bei Temperaturen zwischen 180 und 230°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze in ein Wasserbad ausgepreßt wird, welches Raumtemperatur aufweist und unter Druck von 2 bis 20 bar steht.
6. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten, 2 45 bis 15 Gew.-% Wasser enthaltenden Styrolpolymerisate zur Herstellung von Schaumstoffen.

50

55

60

65

- Leerseite -